

51

Int. Cl. 2:

C 05 G 1/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

11

Offenlegungsschrift

27 06 077

21

Aktenzeichen:

P 27 06 077.1-41

22

Anmeldetag:

12. 2. 77

23

Offenlegungstag:

17. 8. 78

31

Unionspriorität:

32 33 34

54

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von granulierten
PK-Düngemitteln

71

Anmelder:

Kali und Salz AG, 3500 Kassel

72

Erfinder:

Löblich, Karl-R., Dr., 3000 Hannover; Bruns, Günter, 3007 Gehrden

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 27 06 077 A 1

DE 27 06 077 A 1

- 2 -

2706077

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von granulierten PK-Düngemitteln mit wenigstens 10 Gew.-% P_2O_5 durch Granulieren eines Gemisches aus Schlackenmehl, Kaliumchlorid, Granulierlösung und Phosphorsäure und anschließendem Trocknen der Granalien, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schlackenmehl vor, während bzw. nach dem Zumischen des Kaliumchlorids feinstvermahlene Carbonate, Hydroxide
- 10 bzw. Oxide des Calciums und/oder Magnesiums in Mengen gleichmäßig verteilt werden, die ausreichen, mit der Menge der danach eingemischten Phosphorsäure Dicalcium- oder Dimagnesiumphosphat oder Gemische von beiden zu bilden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schlackenmehl mit weniger als 12 Gew.-% an citronensäurelöslichem P_2O_5 eingesetzt wird.
- 20 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vormischung aus Schlackenmehl, Kaliumchlorid und den Calcium- bzw. Magnesiumverbindungen 10 bis 20 Gew.-% einer Granulierlösung gleichmäßig verteilt wird, die mindestens 50 g SO_4 -Ionen/1000 g H_2O neben Magnesium- und/oder Alkaliionen enthält.
- 25 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phosphorsäure mit 30 bis 70 Gew.-% P_2O_5 eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung nach dem Zusatz der Phosphorsäure noch 5 bis 10 Minuten nachgemischt wird.

809833/0348

ORIGINAL INSPECTED

2

2706077

ARBEITSEXEMPLAR

KALI UND SALZ AKTIENGESELLSCHAFT, 3500 Kassel,
Friedrich - Ebert - Straße 160

" Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von
granulierten PK-Düngemitteln "

P2-D1/Rö
2. Februar 1977

809833/0348

2706077

- 3 -

Phosphor und Kalium enthaltende Düngemittel können bekanntlich aus phosphorhaltigen Schlackenmehlen und Kalidüngesalzen, insbesondere Kaliumchlorid, durch Vermischen erzeugt werden. Die zur Verbesserung der Düngewirkung notwendige staubfreie Vermahlung solcher Düngemittel führt jedoch bei deren Handhabung und Ausbringung zu erheblichen Belästigungen und technischen Schwierigkeiten. Aus diesen Gründen sind zahlreiche Verfahren zur Granulierung solcher Düngemittel bekannt geworden, die im wesentlichen zum Ziel haben, aus dem mehlfeinen Gemisch der Düngemittelkomponenten unter Verwendung von Granulierflüssigkeiten und gegebenenfalls Granulierhilfsmitteln Granalien herzustellen, die ohne wesentlichen Abrieb die Handhabung und das Ausbringen überstehen, aber im Boden möglichst schnell wieder zu feinsten Partikeln zerfallen.

Hierzu gehören auch Verfahren, die den Phosphorgehalt der Schlackenmehle oder der daraus resultierenden Düngemittel unter Ausnutzung der Alkalität der Schlackenmehle durch Zusatz von sauren Phosphaten, wie beispielsweise Superphosphat, Ammonium- oder Alkaliphosphat oder Triplephosphat, erhöhen. Anstelle der sauren Phosphate kann auch Phosphorsäure eingesetzt werden.

So ist es beispielsweise aus der DT-PS 15 92 785 und aus der DT-PS 15 92 786 bekannt, wässrige Aufschlämmungen von Thomas-, Glüh- und/oder Rohphosphat bis zur Beseitigung der basischen Reaktion mit Phosphorsäure zu behandeln. Nach Abtrennung der überstehenden Flüssigkeit und gegebenenfalls Auswaschen des Rückstandes können diesem noch andere Düngestoffe zugesetzt werden, bevor das erhaltene Gemisch in an sich bekannter Weise granuliert wird.

In der FR-PS 1 375 630 wird die Lehre gegeben, in

809833/0348

2706077

4

5 phosphorhaltigen Schlacken den freien Kalk unter anderem auch mit Phosphorsäure, zumindest teilweise, zu neutralisieren. Diese Maßnahme soll aber in dem vorbekannten Verfahren hauptsächlich dazu dienen, beim anschließenden Zusatz von Ammoniumverbindungen Stickstoffverluste zu vermeiden.

10 Granulierte PK-Düngemittel können nach der DT-PS 17 92 192 auch durch Granulieren eines Gemischs von Thomasmehl, Triplephosphat oder Phosphorsäure und Kalidüngesalz unter Zusatz von Wasser oder einer Salzlösung erhalten werden.

15 Bei der Granulierung von Schlackenhöhlen und Kaliumchlorid-Düngesalz unter Zusatz von Phosphorsäure hat sich jedoch herausgestellt, daß die Festigkeit der Granalien abnimmt, je höher der Gehalt der Granulierung an Phosphorsäure ist. Die Grenzmenge an Phosphorsäure, bei der noch Granalien mit einer befriedigenden Festigkeit entstehen, ist sehr niedrig.

20 Offenbar wird dieser Abfall der Granalienfestigkeit bei einem höheren Gehalt an Phosphorsäure in der Granulierungsmischung dadurch hervorgerufen, daß die Phosphorsäure zunächst den für die Verfestigung der Granalien notwendigen freien Kalk zu Verbindungen umsetzt, die keine oder nur geringe Bindemittelwirkung haben. Die nach der
25 vollständigen Umsetzung des Kalks noch vorhandene Phosphorsäure reagiert dann mit den etwas reaktionsträgeren Calciumsilicophosphaten der Schlackenhöhlen zu sauren Produkten, die während des Trocknens sich mit entsprechenden Mengen des in den Granalien vorhandenen Kaliumchlorids unter Freisetzung von Chlorwasserstoff umsetzen,
30 der Korrosionsschäden an der Trockeneinrichtung hervorruft und außerdem in einem zusätzlichen Verfahrensschritt absorbiert werden muß, um Umweltschäden bzw. -belästigungen zu vermeiden. Die Granulierung dieser

809833/0348

Produkte ist im übrigen nur unter zusätzlicher Verwendung von meist organischen Bindemitteln, wie beispielsweise Stärke oder Cellulosederivaten, möglich.

5 Insbesondere für den Einsatz phosphorärmerer Schlacken in PK-Düngemittel ergibt sich daraus die Aufgabe, auch für die zum Ausgleich des P_2O_5 -Gehalts solcher Düngemittel notwendige größere Phosphorsäuremenge eine Möglichkeit zu finden, die die Erzeugung von Granalien mit befriedigenden Festigkeiten erlaubt und die Bildung
10 von Chlorwasserstoff vermeidet.

Es ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung granulierter PK-Düngemittel mit wenigstens 10 Gew-% P_2O_5 durch Granulieren eines Gemischs aus Schlack-
15 mehl, Kaliumchlorid, Granulierlösung und Phosphorsäure und anschließendem Trocknen der Granalien gefunden worden. Danach werden in dem Schlackmehl vor, während bzw. nach dem Zumischen des Kaliumchlorids, feinstver-
20 mahlene Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide des Calciums und/oder Magnesiums in Mengen gleichmäßig verteilt, die ausreichen, mit den Mengen der danach und gleichzeitig mit bzw. nach dem Zusatz der Granulierflüssigkeit ein-
gemischten Phosphorsäure Dicalcium oder Dimagnesium-
phosphat oder ein Gemisch von beiden zu bilden.

25 Als Schlackmehle können für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Calciumsilicophosphate enthaltende und fein vermahlene Konverterschlacken eingesetzt werden. Der Gehalt dieser Schlacken an Calciumsilicophosphat hängt vom Phosphorgehalt der Roheisen-
schmelze und von der Art der bei der Konvertierung
30 angewendeten Arbeitsweise ab. Bei der Konvertierung nach dem Thomasverfahren entsteht die an Calciumsilicophosphat reiche Thomasschlacke. Die an Calciumsilicophosphat ärmste Schlacke ist der sog. nannte Konverterkalk, der bei der Konvertierung phosphatarmer Roheisen

2706077

- 6 -

entsteht. Zwischen diesen beiden Schlackentypen gibt es zahlreiche Übergangstypen, die freien und mit Wasser extrahierbaren Kalk enthalten. Diese Schlacken werden zunächst feinstvermahlen, so daß mindestens 80 % des

5 Mahlgutes ein Sieb mit der Maschenweite 0,15 mm passieren, und in diesem Zustand für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung eingesetzt. Mit besonderem Vorteil lassen sich nach diesem Verfahren Schlacken-

10 mehle verarbeiten, die weniger als 12 Gew.-% an citronensäurelöslichem P_2O_5 enthalten, da diese Schlackenmehle erfindungsgemäß ohne technische Schwierigkeiten zu Düngemitteln mit gebräuchlichen P_2O_5 -Gehalten verarbeitet werden können.

Auch das erfindungsgemäß zu verwendende Kaliumchlorid

15 wird als Feinkristallinat oder nach Vermahlung auf unter 0,2 mm Korngröße zunächst mit dem Schlackenmehl zu einer trockenen Vermischung verarbeitet, der noch Rückgut aus der Gutmischungsabscheidung sowie aus der Staubabscheidung zugesetzt werden kann.

20 Dieser trockenen Vormischung werden dann erfindungsgemäß Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide des Calciums- bzw. Magnesiums oder deren Gemische zugemischt. Besonders bewährt haben sich hierfür Naturstoffe oder daraus unmittelbar erhältliche Folgeprodukte, die in der Haupt-

25 menge aus den genannten Carbonaten, Hydroxiden bzw. Oxiden bestehen, wie beispielsweise Kalkstein, Dolomit, Kalkmergel, gebrannte sowie gegebenenfalls gelöschte Produkte, die aus Kalkstein oder Dolomit erhältlich sind. Diese Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide des Calciums

30 bzw. Magnesiums werden in zementfeiner Vermahlung in solchen Mengen eingesetzt, die ausreichen, um mit der Menge der danach eingesetzten Phosphorsäure Dicalcium- oder Dimagnesiumphosphat zu bilden. Bezogen auf das in den vorgenannten Carbonaten, Hydroxiden bzw. Oxiden

35 enthaltene CaO bzw. MgO soll dessen molares Verhältnis

809833/0348

2706077

- 7 -

zu dem P_2O_5 der Phosphorsäure wenigstens 2 : 1 betragen. Ein Überschuß an CaO bzw. MgO über dieses molare Verhältnis hinaus ist nicht schädlich und insbesondere dann erforderlich, wenn die eingesetzten Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide schwerer reagieren. So reicht beim Einsatz von gebranntem Kalk die stöchiometrische Menge aus, während bei Einsatz von Dolomit ein wenigstens 25 % betragender Überschuß angezeigt ist. Die geeigneten Zusatzmengen an Carbonaten, Hydroxiden bzw. Oxiden des Calciums bzw. Magnesiums können aber durch einfache Versuche leicht ermittelt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Magnesiumverbindungen aufgrund des Gehaltes an dem Pflanzennährstoff MgO den Nährstoffwert des angestrebten Düngemittels steigern. Die Erdalkaliverbindungen verbessern die mechanischen Eigenschaften der Granalien eines erfindungsgemäß erzeugten Düngemittels. Wesentlich ist, daß zunächst, wie vorstehend beschrieben, die Trockenmischung-bereitet wird, in der als Zusatz die Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide des Calciums bzw. Magnesiums enthalten sind, die mit der später zusetzenden Phosphorsäure schneller reagieren als die Bestandteile des Schlackenmehls.

Dieser trockenen Vormischung werden dann die Granulierlösung und die Phosphorsäure in der angegebenen Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig zugemischt. Als Granulierflüssigkeit werden die für diesen Zweck vorteilhaft Sulfat enthaltenden Alkali- und/oder Magnesiumsalzlösungen eingesetzt, deren Sulfationen mit dem freien Kalk des Schlackenmehls zu Calciumsulfat und/oder Magnesiaement reagieren können. Für das erfindungsgemäße Verfahren hat sich eine Lösung besonders bewährt, die mindestens 50 g SO_4 -Ionen/1000 g H_2O neben Magnesium- und/oder Alkali-Ionen enthält. Diese Granulierlösung wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 0,2 Gew.-Teil n pro Gew.-Teil Vormischung angewendet.

809833/0348

2706077

- 8 -

Anschließend oder gleichzeitig wird dieser Vormischung Phosphorsäure mit 30 bis 70 Gew.-% P_2O_5 -Gehalt in einer Menge zugemischt, die der Differenz des mit dem Ausgangsmaterial eingeführten P_2O_5 und dem P_2O_5 -Gehalt des angestrebten Düngemittels entspricht. Hierbei kann es vorteilhaft sein, die erhaltene feuchte Mischung noch 5 bis 10 Minuten nachzumischen, bevor sie in gebräuchlicher Weise granuliert, getrocknet und das Gutmischkorn aus dem erhaltenen Produkt abgesiebt wird. Das bei dieser Absiebung anfallende Überkorn wird nach Vermahlung und das erhaltene Feinkorn direkt in die trockene Vormischung zurückgeführt. Sämtliche Maßnahmen des Verfahrens der Erfindung können im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden.

- 15 Das Mischen der trockenen Komponenten der Ausgangsmischung sowie das Zumischen der Granulierlösung bzw. der Phosphorsäure kann in gebräuchlichen Mischvorrichtungen, wie beispielsweise Mischschnecken, Pflugscharmischer, Trommelmischer und dgl., vorgenommen werden.
- 20 Als Granuliereinrichtungen eignen sich sowohl der Granulierteller als auch die Granuliertrommel für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Zur Trocknung der erhaltenen Granalien werden die hierfür gebräuchlichen Vorrichtungen ebenso eingesetzt wie für
- 25 die Absiebung des Gutmischkorns.

Es hat sich besonders bewährt, das Verfahren der Erfindung folgendermaßen durchzuführen:

- 30 a) die Carbonate, Hydroxide bzw. Oxide des Calciums und/oder Magnesiums werden der trockenen Vormischung aus Schlackenmehl, Kaliumchlorid und gegebenenfalls Rückgut zugesetzt,
- b) diesen Mischungen werden anschließend 10 bis 20 Gew.-% - bezogen auf das Gewicht der trockenen Vormischung - an Granulierlösung mit mindestens 50 g $SO_4^{--}/1000g H_2O$

809833/0340

2706077

- 9 -

neben Magnesium- und/oder Alkaliionen enthält, zugemischt und danach die Phosphorsäure mit 30 bis 70 Gew.-% P_2O_5 -Gehalt,

- 5 c) die feuchte Mischung wird dann nötigenfalls nachgemischt, so daß die Gesamtmischzeit über 5 Min liegt,
- d) die aus c) ablaufende Mischung wird granuliert, getrocknet und das Produktkorn abgesiebt, wobei das dabei anfallende Überkorn nach vorheriger Vermahlung und das Feinkorn direkt in den Verfahrensschritt a)
- 10 zurückgeführt, während das Produktkorn ausgeführt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden mit Anwendung einfacher Granulierlösung und in Abwesenheit von zusätzlichen Granulierhilfsmitteln aus Schlackenmehl,

15 Kaliumchlorid und Phosphorsäure Düngemittelgranalien erhalten, deren Festigkeit für die übliche mechanische Beanspruchung bei mehrfacher Handhabung, Transport und Ausbringung ausreicht und so hoch ist, daß die genannten Maßnahmen ohne wesentliche Staubbelastung durchgeführt

20 werden können. Außerdem können die erfindungsgemäß hergestellten Granulate mit den gebräuchlichen Streugeräten ausgebracht werden, die auf eine Granuliergröße von 0,5 bis 4,0 mm eingerichtet sind. Die ausgebrachten Düngemittelgranalien zerfallen im Boden und entfalten

25 dort eine Düngewirkung, die einem nicht granulierten Gemisch von Pflanzennährstoffen sonst gleicher Zusammensetzung zumindest entspricht.

Beispiel 1 (Stand der Technik)

3,75 t Schlackenmehl mit 18,6 Gew.-% an citronensäurelöslichem P_2O_5 wird n mit 1,64 t Kaliumchlorid mit 59,5 Gew.-% K_2O -G halt und 4,17 t Rückgut vorgemischt und schli ßlich mit 1,7 t Granulierlösung vermischt, di 6,8 Gew.-% KCl , 10,2 Gew.-% $NaCl$, 3,3 Gew.-% $MgCl_2$, 5,2 Gew.-% $MgSO_4$ und 74,5 Gew.-% H_2O nthält. Nach

809833/0348

2706077

- 10 -

5 gründlichem Durchmischen wird das Gut granuliert und anschließend getrocknet. Von den erhaltenen 10 t Vorprodukt verbleiben nach Abtrennung von Fein- und Grobkorn noch 5,83 t Produktkorn mit einer Korngröße im Bereich von 0,5 bis 4 mm und einem Gehalt an citronensäurelöslichem P_2O_5 von 12 Gew.-% sowie einem K_2O -Gehalt von 18 Gew.-%. Die Festigkeit der Granalien wird als Wertzahl 100 angesehen, die die Bezugsgröße für den nachfolgenden Vergleich bildet.

10 Beispiel 2 (Stand der Technik)

Nach den Angaben des Beispiels 1 werden als P_2O_5 -Komponente 3,75 t Schlackenmehl mit 16,5 Gew.-% P_2O_5 und 2,5 Gew.-% CaO und 0,16 t Phosphorsäure mit 50 Gew.-% P_2O_5 zusammen mit den anderen Komponenten eingesetzt.
15 Es wird ein Produkt mit 12 Gew.-% citronensäurelöslichem P_2O_5 und 18 Gew.-% K_2O erhalten. Die relative Festigkeit der danach erhaltenen Granalien beträgt 90 Punkte.

Beispiel 3 (Erfindung)

20 3,31 t Schlackenmehl mit 9 Gew.-% an citronensäurelöslichem P_2O_5 werden in einer Mischschnecke mit 1,87 t Kaliumchlorid (59,5 Gew.-% K_2O), 3,40 t Rückgut und 0,4 t gebranntem Kalk (97 Gew.-% CaO) vorgemischt. Dieser Vormischung werden anschließend noch 1,8 t Granulierlösung (Zusammensetzung gemäß Beispiel 1) und 0,98 t
25 Phosphorsäure mit 50 Gew.-% P_2O_5 zugemischt und das erhaltene Gemisch anschließend in einem Pflugscharmischer so lange nachgemischt, daß die Gesamtmischtzeit für das Feuchtgut 6 Min beträgt. Das abfließende Gemisch wird anschließend in einer Granuliertrommel unter rollender
30 Bewegung granuliert, worauf die Granalien getrocknet werden. Hierbei sind 1,76 t Wasser zu verdampfen. Es werden 10 t Rohprodukt erhalten, aus dem 6,6 t Produkt mit einer Korngröße von 0,5 bis 4,0 mm abgeseiht werden, das 12 Gew.-% citronensäurelösliches P_2O_5 und

809833/0348

2706077

- 11 -

18 Gew.-% K_2O enthält. Die relative Festigkeit der Granalien beträgt 105 Punkte im Vergleich zu Beispiel 1.

Beispiel 4 (Erfindung)

5 4,18 t Schlackenmehl mit 15 Gew.-% P_2O_5 werden mit 2,11 t Kaliumchlorid (59,5 Gew.-% K_2O), 2,51 t Rückgut und 0,59 t Mergelmehl (70 Gew.-% $CaCO_3$) in einem Trommelmischer vorgemischt, in den danach noch 1,63 t Granulierlösung und 0,53 t Phosphorsäure (50 Gew.-% P_2O_5) eingeführt werden. Das Feuchtgut wird in einen Mischkollergang übergeführt und dort so lange nachgemischt, bis die Gesamtmischzeit für das Feuchtgut 6 Min beträgt. Die Mischung wird dann in einer Granuliertrommel granuliert, worauf die Granalien getrocknet werden. Aus dem Rohprodukt werden anschließend 7,49 t Produktkorn mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 4,0 mm abgesiebt, das 12 Gew.-% citronensäurelösliches P_2O_5 und 18 Gew.-% K_2O enthält. Die relative Festigkeit der Granalien beträgt 125 Punkte im Vergleich zu Beispiel 1.

Beispiel 5 (Erfindung)

20 Einem Gemisch aus 2,51 t Schlackenmehl mit 12,6 Gew.-% citronensäurelöslichem P_2O_5 und aus 3,95 t Rückgut wird ein Gemisch aus Kaliumchlorid (49 Gew.-% K_2O), 0,48 t Dolomitmehl, 1,8 t Granulierlösung und 0,58 t Phosphorsäure (50 Gew.-% P_2O_5) in einem Pflugscharmischer zugemischt, so daß die Mischzeit 8 Min beträgt. Das Feuchtprodukt wird anschließend in einer Granuliertrommel granuliert und danach in einer Trockentrommel getrocknet.

30 Es werden nach dem Absieben von Fein- und Grobkorn ca. 6 t Produkt mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 4,0 mm erhalten, das 10 Gew.-% citronensäurelösliches P_2O_5 und 20 Gew.-% K_2O enthält. Die relative Festigkeit dieser Granalien beträgt 120 Punkte im Vergleich zu Beispiel 1.

809833/0348